

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-59240

⑤ Int.Cl.⁴
G 03 G 9/08識別記号
3 8 4庁内整理番号
7265-2H

④ 公開 昭和64年(1989)3月6日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 熱定着用電子写真トナー及びその製法

⑯ 特 願 昭62-215083

⑰ 出 願 昭62(1987)8月31日

⑱ 発 明 者 鮎 子 田 晃 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社
内

⑲ 発 明 者 得 能 敏 郎 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社
内

⑲ 発 明 者 下 山 宏 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社
内

⑳ 出 願 人 三田工業株式会社 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号

㉑ 代 理 人 弁理士 鈴木 郁男 外1名

目 次

1. 発明の名称

熱定着用電子写真トナー及びその製法

2. 特許請求の範囲

(1) 水中でカチオンに帯電し得るモノマー組成物を、水中でアニオンに帯電しているポリオレフィンエマルジョン中に分散させ、重合開始剤の存在下に懸濁重合させることを特徴とする熱定着用トナーの製法。

(2) モノマー組成物が

(i) カチオン性基を有するエチレン系不飽和単量体、

(ii) カチオン性を有するエチレン系不飽和単量体と他のエチレン系不飽和単量体との組合せ、或いは

(iii) エチレン系不飽和単量体と非重合性カチオン系基含有有機化合物との組合せの何れかである特許請求の範囲第1項記載の製法。

(3) ポリオレフィンエマルジョンが遊離又は塩

の形のカルボキシル基を含有する自己乳化型エマルジョンである特許請求の範囲第1項記載の製法。

(4) ポリオレフィンエマルジョンが、エチレン系不飽和カルボン酸又はその無水物でグラフト変性されたポリオレフィンワックスのエマルジョンである特許請求の範囲第1項記載の製法。

(5) ポリオレフィンエマルジョンが2 μ m以下の平均粒径を有する特許請求の範囲第1項記載の製法。

(6) モノマー組成物とポリオレフィンエマルジョンとを固形分基準で99:1乃至50:50の重量比で用いる特許請求の範囲第1項記載の製法。

(7) 懸濁重合に際して、モノマー組成物の分散油滴の表面にポリオレフィンエマルジョン粒子が付着した構造の水性分散体を形成させる特許請求の範囲第1項記載の製法。

(8) 全体として平均粒径が5乃至30 μ mの範囲にある球状粒子から成り、該球状粒子は正の帯

電極性を有する熱可塑性重合体のコアと該コアの表面に結合した、負の帯電極性を有するカルボキシル基変性ポリオレフィンワックスの被覆とから成る熱定着用トナー。

3. 発明の詳細な説明 (産業上の利用分野)

本発明は、熱定着用電子写真用トナー及びその製造法に関するもので、より詳細にはポリオレフィンエマルジョンの分散安定化作用を利用して懸濁重合法により上記トナーを製造する方法に関する。本発明は更に、特異な電気的二重層構造を有する電子写真用トナーにも関する。

(従来の技術)

電子写真法の分野では、静電像を可視像化する目的でトナーを使用している。このトナー粒子は、樹脂媒質中に着色剤、要すれば電荷制御剤等の他の配合剤を配合して成る組成物を一定の粒度範囲、例えば10乃至30 μ mの粒径範囲としたものから成っており、樹脂媒質としては所望の帯電性と結着性とを備えた樹脂、例えばスチレン系

樹脂等が使用され、着色剤としてはカーボンブラックや他の有機系又は無機系の色顔料が使用される。

電子写真用トナーの最も代表的な製法は、前述した樹脂媒質と着色剤とを熔融混練し、この混練組成物を冷却粉碎し、粉碎物を分級して一定の粒度範囲に揃える工程から成る。しかしながら、この粉碎・分級により得られるトナーの収率は極めて低く、またこれらの操作のために多大な設備を必要とし、そのためにトナーの製造コストを極めて高いものとしている。また、得られる粒子の形状が不規則であるため、トナーの流動性が概して低く、ブロッキングを発生し易いという欠点も認められる。

従来、トナー用の樹脂の重合工程でトナーを直接製造することについても、多くの提案が認められている。その代表的なものは、水不溶性単量体に、これに可溶性重合開始剤を溶解させ更に着色剤等の添加剤を加えて、この組成物を適当な分散剤、例えば水溶性高分子、無機粉末、界面活性剤

3

等を配合した水溶液中に高速剪断攪拌により懸濁させ、これを重合することによって着色重合体粒子を製造することからなっている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、この懸濁重合法では、単量体組成物の水中への懸濁したモノマー組成物が重合過程で一部合体、凝集し、粒子の大きさの分布が、非常にブロードであり、単一粒径のものを得ることが困難である。

また、懸濁重合法で得られるトナーには、分散剤として用いた水溶性高分子、無機分散剤、界面活性剤が付着しており、これらの分散剤の存在により、得られるトナーは一般に湿度に敏感であり、そのため帯電性、定着性、流動性の低下を招くなど、電子写真特性を阻害している。

このため、無機分散剤を用いた懸濁重合法トナーでは、粒子の表面に存在する無機分散剤を、アルカリ処理、酸処理等で分離除去することが行われているが、無機分散剤を完全に除去することは困難であり、残存無機分散剤は、前述した電子写

4

真特性の阻害要因となっている。

従って、本発明の目的は、従来の懸濁重合法によるトナー製造の上記欠点を解消し、懸濁重合法により電子写真特性に優れたトナーを合成する方法を提供するにある。

本発明の他の目的は、従来の分散剤とは異なる分散剤を使用し、重合体分散剤の除去を必要とせずに、粒径が均一で、帯電特性、定着性、流動性に優れた電子写真用トナーを製造する方法を提供するにある。

本発明の更に他の目的は、懸濁重合に際して分散粒子表面に存在する分散剤が、トナーの状態では湿度に対して敏感でなく、しかもトナーの帯電特性及び流動性の向上に寄与し且つ熱定着時のオフセット防止にも有効に作用する新規表面構造の電子写真用トナーを提供するにある。

[問題点を解決するための手段]

本発明によれば、水中でカチオンに帯電し得るモノマー組成物を、水中でアニオンに帯電しているポリオレフィンエマルジョン中に分散させ、重

合開始剤の存在下に懸濁重合させることを特徴とする熱定着用トナーの製法が提供される。

本発明によればまた、全体として平均粒径が5乃至30 μ mの範囲にある球状粒子から成り、該球状粒子は正の帯電極性を有する熱可塑性重合体コアと、該コアの表面に結合した、負の帯電極性を有するカルボキシル基変性ポリオレフィンワックスの被覆とから成る熱定着用トナーが提供される。

(作 用)

本発明は、モノマー組成物の懸濁重合に、アニオン型のポリオレフィンエマルジョンを用いること、及びモノマー組成物として水中でカチオンに帯電しうるものを用いることに特徴を有するものである。

上記ポリオレフィンエマルジョンにおいては、ポリオレフィン重合体鎖に結合したカルボキシル基が電離したカルボキシルアニオンの形となり且つこれが外表面に配向することにより、ポリオレフィン分散粒子のアニオン型の自己乳化及び自己

分散が行われている。

上記ポリオレフィンエマルジョン中にモノマー組成物を分散させると、第1図に示す分散状態となる。即ち、水相1中に分散され、⊕に帯電されたモノマー組成物の分散油滴2の表面に⊖に帯電したポリオレフィンエマルジョン粒子3が付着した構造の水性分散体が形成される。ここでポリオレフィンエマルジョン粒子3の⊖帯電は電離したカルボキシル基の存在によるものである。

本発明による懸濁重合方式では、ポリオレフィンエマルジョン粒子がモノマー滴に静電的に強固に結合しているため、粒子の脱離がなく、しかもエマルジョン粒子同士の静電的反発力によりモノマー滴同士の合一是ほとんど生じない。この分散構造のままモノマー滴の重合が進行するので、第1図に示す電気的二重層構造のトナーが湿潤状態で生成する。

このトナーを乾燥すると、ポリオレフィンエマルジョン粒子から、対イオンがアンモニウム又はアミンの場合にはこれが揮散して除去されるので、

7

またその他のカチオンの場合にも酸による中和等で簡単に除去されるもので、カルボキシル基は遊離の状態に復帰する。このため、トナー粒子表面に存在するポリオレフィン親水性の程度が著しく減少し、高湿度に対しても不感性的な状態となる。尚トナー粒子の表面に存在するポリオレフィンは、元のエマルジョン粒子の形で存在することもあるが、トナーの乾燥条件によって、熔融され、元の粒子とは異った被覆状態で存在することが多い。

本発明によるトナーでは、カルボキシル基等のアニオン性基を含有するポリオレフィンが表面に存在するので、これによりトナーの帯電電荷が最も有効に負帯電に制御される。また、このポリオレフィンの表面被覆により熱定着時に加熱ロールへのオフセットも有効に防止されるという特徴もある。また、表面に存在する分散剤が本質的に疎水性のポリオレフィンであることから、湿度に敏感でなく、高湿度条件下でも、帯電性、流動性が低下する傾向が少なく、球状粒子のコアは定着性

8

のある熱可塑性重合体から形成されているため、定着性も良好であるという利点がある。

更に、この懸濁重合法で得られるトナーは重合工程でのモノマー滴同士の合いが著しく少ないため、粒度分布が至ってシャープである。

更にまた、本発明では、粒度分布がシャープであるため、トナーの収率が高く、また電子写真特性に有害な分散剤を除去する必要もなく、工程も簡単であるという利点もある。

(発明の好適態様)

ポリオレフィンエマルジョン

本発明で用いるポリオレフィンエマルジョンは、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1等のオレフィン単位を骨格とし、カルボキシル基を有するように変性され且つアンモニウム又はアミン或はナトリウム、カリウム等のカチオンで、カルボキシル基の少なくとも一部が中和されたものである。

このようなカルボキシル変性ポリオレフィンは、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-

プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体をエチレン系不飽和カルボン酸又はその無水物でグラフト変性することにより得られる。幹ポリマーであるポリオレフィンとしては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等が適している。

エチレン系不飽和カルボン酸乃至無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸、無水マイレン酸、フマル酸、無水イタコン酸、クロトン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等が使用される。

エマルジョン粒子の形成は、カルボキシル変性ポリオレフィンをアンモニア又はアミン或は、苛性アルカリ等で中和して、該ポリオレフィンを水中油型エマルジョンに転相させることにより得られる。アミン類としては、モノ-、ジ-又はトリ-エタノールアミン、モノ-、ジ-又はトリ-エチルアミン、モルフォリン、ピペラジン、ジエチルアニリン等の1級-、2級-又は3級アミン類が使用される。他のアルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等が

使用される。

エマルジョン粒子のサイズは、一般に $2\mu\text{m}$ 以下、特に $1\mu\text{m}$ 以下のものが適当である。上記本発明に適当なカルボキシル変性ポリオレフィンエマルジョンは、製鉄化学社製ザイクセン-A、ザイクセン-AC、ザイクセン-L、ザイクセン-N(商品名)等により入手することができる。

モノマー組成物

発明によれば、モノマー組成物として、

- (i) カチオン性基を有するエチレン系不飽和単量体、
- (ii) カチオン性を有するエチレン系不飽和単量体と他のエチレン系不飽和単量体との組合せ、或いは
- (iii) エチレン系不飽和単量体と非重合性カチオン系基含有有機化合物との組合せの何れかを用いる。

カチオン性単量体としては、1級、2級或は3級アミン基や4級アンモニウム基を有するエチレン系不飽和単量体が使用されその適当な例は、こ

1 1

れに限定されないが次の通りである。

ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、
ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、

N-アミノエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、

ビニルピリジン、

2-ビニルイミダゾール、

2-ヒドロキシ-3-メタアクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド等。

また非重合性のカチオン性基含有化合物としては次のものを挙げることができる。

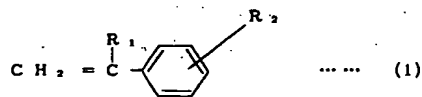
上記カチオン性単量体を重合体鎖中に含む単独重合体或いは共重合体、ニグロシンベース(CI 5045)、オイルブラック(CI 26150)、スピロブラック等の油溶性染料、その他の1級、2級、或いは3級アミン類、第4級アンモニウム塩等。

モノマー組成物中に組込まれる他のエチレン系不飽和単量体は従来トナーの定着用樹脂媒質に使

1 2

用されている熱可塑性重合体の構成モノマーであり、このような単量体の適当な例は、ビニル芳香族単量体、アクリル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、ジオレフィン系単量体、モノオレフィン系単量体等である。

モノビニル芳香族単量体としては、
式



式中、 R_1 は水素原子、低級アルキル基又はハロゲン原子であり、 R_2 は水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基等の置換基である、

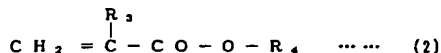
のモノビニル芳香族炭化水素、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -クロロスチレン、*o*-、*m*-、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、ジビニルベンゼンの単独又は2種以上の組合せを挙げることができ、更に前述した他のモノマーとしては以下のものが夫々挙

1 3

1 4

けられる。

式



式中、 R_3 は水素原子又は低級アルキル基、 R_4 は水素原子、炭素数12迄の炭化水素基、ヒドロキシアルキル基、又はビニルエステル基である、

のアクリル系単量体、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -ヒドロキシアクリル酸プロピル、 δ -ヒドロキシメタクリル酸ブチル、 β -ヒドロキシメタクリル酸エチル、エチレングリコールジメタクリル酸エステル、テトラエチレングリコールジメタクリル酸等。

1 5

式中、 R_7 、 R_8 、 R_9 の各々は水素原子、低級アルキル基又はハロゲン原子である、

のジオレフィン類、特にブタジエン、イソブレン、クロロブレン等。

式、



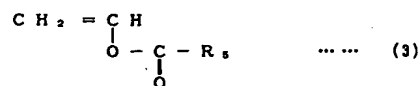
式中、 R_{10} 、 R_{11} の各々は水素原子、又は低級アルキル基である、

のモノオレフィン類、特にエチレン、プロピレン、イソブチレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1等。

定着性とトナーの帯電特性の見地からは、モノマーの主体がスチレン、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから成る群より選ばれた少なくとも1種から成り、且つカチオン性単量体或はカチオン性化合物を含有することが望ましい。

カチオン性単量体或は非重合性カチオン性化合

式



式中、 R_5 は水素原子又は低級アルキル基である、

のビニルエステル、例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等。

式、



式中、 R_6 は炭素数12迄の1価炭化水素基である、

のビニルエーテル、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニル-n-ブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル等。

式、



1 6

物は、モノマー全量当り0.1乃至20重量%特に0.2乃至10重量%程度含有されていることが望ましい。

このモノマー組成物にはトナーを着色させるための着色剤、例えば染料や顔料を含有させることができる。

着色顔料の適当な例は次の通りである。

黒色顔料

カーボンブラック、アセチレンブラック、ランブブラック、アニリンブラック。

黄色顔料

黄鉛、亜鉛黄、カドミウムエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンエロー、ネーブルスエロー、ナフトールエローS、ハンザーイエローG、ハンザーイエロー10G、ベンジジンエローG、ベンジジンエローGR、キノリンエローレーキ、パーマネントエローNCG、タートラジンレーキ。

橙色顔料

赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネント

1 7

1 8

オレンジGTR、ピラゾロオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダンスレンブリリアントオレンジGK。

赤色顔料

ベナガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラズロンレッド、ウオッチングレッドカルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミング6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3B。

紫色顔料

マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ。

青色顔料

紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンプルー、無金属フタロシアニンプルー、フタロシアニンプルー部分塩素化物、ファーストスカイブ

ルー、インダンスレンブルーBC。

緑色顔料

クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファナルイエローグリーンG。

白色顔料

亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛。

体質顔料

バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイト。

磁性材料顔料としては、従来例えば四三酸化鉄(Fe_3O_4)、三二酸化鉄($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、酸化鉄亜鉛(ZnFe_2O_4)、酸化鉄イットリウム($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、酸化カドミウム(CdFe_2O_4)、酸化鉄ガドリウム($\text{Gd}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、酸化鉄銅(CuFe_2O_4)、酸化鉄鉛($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$)、酸化鉄ネオジウム(NdFeO_3)、酸化鉄バリウム($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)、酸化鉄マグネシウム(MgFe_2O_4)、酸化鉄マンガン(MnFe_2O_4)、酸化鉄ランタン(LaFeO_3)、鉄粉(Fe)、コバルト粉(Co)、

19

ニッケル粉(Ni)等が知られているが、本発明においてもこれら公知の磁性材料の微粉末の任意のものを用いることができる。

懸濁重合法

本発明によれば、前述したモノマー組成物をポリオレフィンエマルジョン中に分散させ、重合開始剤の存在下に懸濁重合させる。この場合、モノマー組成物とポリオレフィンエマルジョンとは99:1乃至50:50、特に98:2乃至70:30の重量比で用いるのが望ましい。

重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物や、クメンヒドロペルオキシド、 t -ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ- t -ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物など単量体に可溶なものが使用される。その他に γ -線、加速電子線のようなイオン化放射線や紫外線と各種光増感剤との組合せも使用される。

モノマーの仕込み量は、反応媒質中にモノマーが反応媒質当たり1乃至50重量%、特に5乃至

20

30重量%となるようなものがよい。着色剤はトナー樹脂中に含有される量で配合すればよく、一般にモノマー仕込み量当たり1乃至30重量%、特に3乃至20重量%の範囲が適当である。また、磁性材料を顔料に用いる場合には一般に単量体仕込み量当たり5乃至300重量%、特に、10乃至250重量%が適当である。

アゾ化合物、過酸化物等の開始剤の配合量は、所謂触媒過量でよく、一般に仕込みモノマー当たり0.1乃至10重量%の量で用いるのがよい。重合温度及び時間は、公知のそれでよく、一般に40乃至100℃の温度で1乃至50時間の重合で十分である。尚、反応系の攪拌は、全体として均質な反応が生ずるような穏和な攪拌でよく、また酸素による重合抑制を防止するために、反応系を窒素等の不活性ガスで置換して重合を行なってもよい。

反応後の重合生成物は前述した粒度範囲の粒状物の形で得られるので、生成粒子を濾過し、必要により水或いは他の溶剤で洗浄し、必要により酸

で中和し、乾燥して、トナー用着色粒子とする。

このトナー用着色粒子には、必要により、カーボンブラック疎水性シリカ等をまぶして、最終トナーとする。

トナー

本発明によるトナーは、全体として平均粒径が5乃至30 μ m、特に5乃至20 μ mの範囲にある球状粒子から成るが、この球状粒子に前に説明した電氣的二重層構造が導入されていることが顕著な特徴である。即ち、本発明のトナーでは、懸濁重合時に分散安定剤として作用したポリオレフィンエマルジョンがトナー粒子表面に選択的に残留し、このものがトナー帯電時の負電荷制御作用及びオフセット防止作用を行うと共に、トナー粒子を疎水性にして、トナーの耐湿性をも顕著に向上させるのである。

コアは一般に、80乃至180℃、特に100乃至160℃の軟化点を有することが定着性の点で望ましい。

(発明の効果)

2 3

あるため、トナーの収率が高く、また電子写真特性に有害な分散剤を除去する必要もなく、工程も簡単であるという利点もある。

以下、実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明がこれによって限定されるものではない。

(実施例1)

モノマー組成物

スチレン	70重量部
n-ブチルメタクリレート	30重量部
ジメチルアミノエチルメタクリレート	2重量部
カーボンブラックNA-100 (三菱化成工業製)	5重量部
2,2-アゾビス -(2,4-ジメチルバレロニトリル)	3重量部

を混合して、カチオン帯電性モノマー組成物を得た。

一方、蒸留水350重量部にポリオレフィンエマルジョンであるザイクセンA【製鉄化学工業製】(固形分濃度24.2%、アンモニア処理)30

本発明による懸濁重合方式では、ポリオレフィンのアニオン性エマルジョン粒子がモノマー滴に静電的に強固に結合しているので、粒子の脱離がなく、しかもエマルジョン粒子同志の静電的反発力によりモノマー滴同志の合一是ほとんど生じない。このため、本発明によるトナーは粒度分布がシャープであるという利点がある。

本発明によるトナーで、カルボキシル基含有ポリオレフィンが表面に存在するので、これによりトナーの帯電電荷が最も有効に負帯電に制御される。また、このポリオレフィンの表面被覆により熱定着時に加熱ロールへのオフセットも有効に防止されるという特徴もある。また、表面に存在する分散剤が本質的に疎水性のポリオレフィンであることから、湿度に敏感でなく、高湿度条件下でも、帯電性、流動性が低下する傾向が少なく、球状粒子のコアは定着性のある熱可塑性重合体から形成されているため、定着性も良好であるという利点がある。

更にまた、本発明では、粒度分布がシャープで

2 4

重量部を加えて分散媒とした。この分散媒に上記モノマー組成物に加え、TKホモミキサー【特殊機化工業製】にて6000rpmで10分間懸濁分散した。この懸濁分散液を四ツ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下70℃で5時間重合した。重合終了後これをろ過、乾燥し平均粒径11 μ mのトナーを得た。これをトナー①とする。

(実施例2)

モノマー組成物

スチレン	80重量部
n-ブチルメタクリレート	20重量部
ドデシルアミン	1重量部
カーボンブラック#88 (三菱化成工業製)	5重量部
2,2-アゾビス -(2,4-ジメチルバレロニトリル)	3重量部

を混合して、カチオン帯電性モノマー組成物とした。

一方、蒸留水350重量部にポリオレフィンエマルジョンであるザイクセンA【製鉄化学工業製】(固形分24.2%、アンモニア処理)20重量

2 5

2 6

部を加えて分散媒とした。実施例1と同様の操作で重合反応を行ない、平均粒径 $1.3\mu\text{m}$ のトナーを得た。これをトナー②とする。

(実施例3)

モノマー組成物

スチレン	80重量部
n-ブチルメタクリレート	20重量部
ジメチルアミノエチルメタクリレート	3重量部
カーボンブラック#2300 (三菱化成工業製)	5重量部

を混合してカチオン帯電性モノマー組成物とした。一方、蒸留水350重量部にポリオレフィンエマルジョンであるザイクセンN〔製鉄化学工業製〕(固形分濃度24.6%、苛性ソーダ処理)35重量部を加えて分散媒とした。実施例1と同様の操作で重合反応を行ない、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のトナーを得た。これをトナー③とする。

(比較例1)

実施例1において、ザイクセンAの代わりにポリビニルアルコール、ゴーセノールGH-17

〔日本合成化学製〕10重量部を使用した以外は同様の操作で重合反応を行ない、平均粒径 $1.4\mu\text{m}$ のトナーを得た。これを比較トナー①とする。

(比較例2)

実施例1においてザイクセンAの代わりにポリビニルアルコール、ゴーセノールGH-17〔日本合成化学製〕10重量部を使用し、電荷制御剤ポニトロンS-40〔オリエント化学製〕5重量部を加えた以外は、実施例1と同様の操作で重合反応を行ない、平均粒径 $1.3\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。これを比較トナー②とする。

(比較例3)

実施例1においてザイクセンAの代わりに、コロイダルシリカ、2重量部を用い、モノマー組成物に電荷制御剤ポニトロンS-34〔オリエント化学製〕5重量部を加えた以外は、実施例1と同様の操作により重合反応を行ない、平均粒径 $1.6\mu\text{m}$ のトナーを得た。これを比較トナー③とする。

27

(比較例4)

実施例1において、ザイクセンAの代わりにポリビニルアルコール、ゴーセノールGH-17〔日本合成化学製〕10重量部を使用し、モノマー組成物中に、電荷制御剤ポニトロンS-40〔オリエント化学製〕5重量部及び低分子量ポリプロピレン、ピコール550P〔三洋化成製〕2重量部を加えた以外は、実施例1と同様の操作で重合反応を行ない、平均粒径 $1.4\mu\text{m}$ のトナーを得た。これを比較トナー④とする。

上記、実施例及び比較例中の生成トナーの粒径はコールターカウンター〔コールターエレクトロニクス製〕によって測定した。

以上、実施例及び比較例により得られたトナーを常温常湿(温度 20°C 、湿度 $60\%\text{RH}$)と高温高湿(温度 35°C 、湿度 $85\%\text{RH}$)下で24時間調湿し、ブローオフ法により帯電量を測定した。以下表-1に結果を示す。

28

表-1

	トナー帯電量($\mu\text{c/g}$)	
	20℃, 60%RH	35℃, 85%RH
トナ-1	-17.2	-16.3
トナ-2	-15.3	-14.6
トナ-3	-18.0	-17.2
比較トナ-1	+3	—
比較トナ-2	-12.0	-6.2
比較トナ-3	-11.5	-5.4
比較トナ-4	-11.6	-5.9

表-1からも明らかなように、本発明によるトナーは、高温高湿な悪環境下においても、表面が疎水性であるため湿度に敏感でなく、帯電量が低下せず長期にわたって維持できることがわかる。又、オフセット性の評価を以下の方法により行った。

29

30

表面がポリテトラフルオロエチレンで形成された熱ローラ（日東電工製）とシリコンゴムで形成された圧着ローラ（日東電工製）とより成る定着器において、熱ローラの設定温度を120℃より200℃まで10℃ずつ上昇させていき、その各々の温度について転写紙に転写せしめたトナー像を線速度130mm/秒で定着させ、オフセット発生の有無を開けた。

比較例より得られたトナーは、比較トナー④を除いて熱ローラ温度が130℃でオフセットが発生し、低分子量ポリプロピレンをトナー中に含有させた比較トナー④においても、170℃でオフセットが発生した。これに対して、実施例より得られたトナーは、いずれのトナーも200℃まで熱ローラ温度を上昇させてもオフセット現象はみられなかった。更に、実施例及び比較例より得られたトナーを、電子写真複写機DC-111（三田工業製）を用いて画像を形成したところ、実施例のトナーに関しては、画像も鮮明でオフセット及びカブリもみられず良好な画像が得られた。

又、現像器内でのトナーの流動性も良好であった。一方、比較例のトナーに関しては、比較トナー④のオフセット製は幾分良好であったが、他のトナーに関してはオフセットが発生し、非画像部へのカブリも多く満足できる画像が得られなかった。

4. 図面の簡単な説明

図1は、本発明において、ポリオレフィンエマルジョン粒子が分散した水相中に、モノマー組成物を懸濁分散させた状態を表わす。

特許出願人 三田工業株式会社

代理人 弁理士 鈴木 郁 男

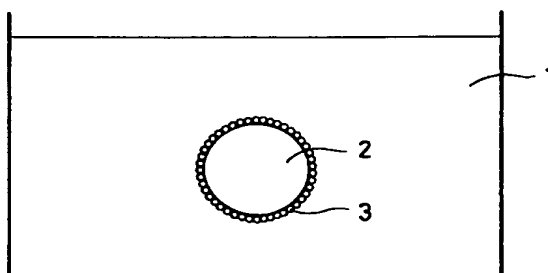
代理人 弁理士 庄子 幸 男



3 1

3 2

第 1 図



1..... 水相

2..... 分散油滴

3..... ポリオレフィンエマルジョン粒子

**HEAT-FIXABLE ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER AND
MANUFACTURE OF SAME**

Patent Number: JP1059240
Publication date: 1989-03-06
Inventor(s): FUSHIDA AKIRA; others: 02
Applicant(s): MITA IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP1059240
Application Number: JP19870215083 19870831
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/08
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To uniformize particle diameter and to enhance electric chargeability characteristics and fluidity by using an anionic polyolefin emulsion for suspension polymerization of a monomer composition convertible into cations in water.

CONSTITUTION:The monomer composition convertible into cations in water is dispersed into the polyolefin emulsion converted into anions in water and suspension polymerized in the presence of polymerization initiator. The anionic polyolefin emulsion particles 3 electrostatically strongly combines with each of the monomer drops in this suspension polymerization, thus permitting the particles 3 not to release, and coalescence of each of the monomer drops with each other almost not caused by electrostatically strong repelling force, and accordingly, the obtained toner particles to be sharpened in particle diameter distribution and deterioration of chargeability and fluidity to be suppressed even under high humidity conditions.

Data supplied from the esp@cenet database - I2